

**LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT**

**Patent number:** JP2002258303  
**Publication date:** 2002-09-11  
**Inventor:** KIMURA MASAYUKI; YOKOYAMA HIROSHI; NAKADA SHOICHI  
**Applicant:** NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY;; JSR CORP  
**Classification:**  
- international: G02F1/1343; G02F1/1337  
- european:  
**Application number:** JP20010054088 20010228  
**Priority number(s):**

Report a data error here

**Abstract of JP2002258303**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lateral electric field type liquid crystal display element with excellent viewing angle characteristics and with excellent display characteristics.

**SOLUTION:** The liquid crystal display element comprises two sheets of liquid crystal alignment layer holding substrates arranged opposite to each other and a liquid crystal phase held between the two sheets of the liquid crystal alignment layer holding substrates. The liquid crystal alignment layer holding substrate comprises a substrate, a display pixel constructed on the substrate with an electrode and the liquid crystal alignment layer formed on the display pixel directly or via an insulation layer. The electrode is constructed so as to generate an electric field in parallel with the substrate and the alignment layer is formed by irradiating a coating film containing a polymer of chalcone structure with polarized ultraviolet rays.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-258303  
(P2002-258303A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード*(参考)
G 0 2 F 1/1343		C 0 2 F 1/1343	2 H 0 9 0
1/1337	5 2 0	1/1337	5 2 0 2 H 0 9 2

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2001-54088(P2001-54088)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 木村 雅之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 視野角特性に優れるとともに表示特性にも優れた、横電解方式の液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】 対向して配置された2枚の液晶配向膜保持基板および該2枚の液晶配向膜保持基板の間に挟持された液晶相からなる液晶表示素子。該液晶配向膜保持基板は基板、電極により基板上に構成された表示画素および表示画素の上に直接または絶縁膜を介して形成された液晶配向膜からなり、該電極は基板に対しほぼ平行な電解を発生するように構成されそして該配向膜はカルコン構造を有する重合体を含む塗膜に偏光紫外線を照射して形成されたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向して配置された2枚の液晶配向膜保持基板および該2枚の液晶配向膜保持基板の間に挟持された液晶相からなる液晶表示素子であって、該液晶配向膜保持基板は基板、電極により基板上に構成された表示画素および表示画素の上に直接または絶縁膜を介して形成された液晶配向膜からなり、該電極は基板に対しほぼ平行な電解を発生するように構成されそして該配向膜がカルコン構造を有する重合体を含有することを特徴とする液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、視覚特性に優れ、表示特性が良好な横電界方式の液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、TN (Twisted Nematic) 型液晶表示素子は、液晶を駆動する電極として、2枚の基板界面上に対向させた透明電極を用い、液晶に印加する電界の方向を基板面に垂直な方向とする方式（縦電界方式または縦電界制御型と云われる）を採用している。この縦電界方式の液晶表示素子は、液晶分子の長軸と短軸との屈折率が異なるために視覚特性が悪いといった欠点があり、大画面化の大きな障害になっている。この液晶分子の屈折率に起因する視覚特性の改善には、液晶に印加する電界を基板界面に平行な方向とする方式（横電界方式、横電界制御型またはIPS (In Plane Switching) モードと云われる）が有効である。この横電界方式として櫛形電極対を用いた方法が、特開昭56-91277号公報および特開平1-120528号公報により提案されている。

【0003】液晶配向膜に液晶配向能を付与する方法としては、コットン、レイヨン、ナイロン等で塗膜の表面を擦るラビングと呼ばれる方法が一般的であり、広く液晶表示素子の生産に用いられている。しかし、ラビング処理は配向膜表面を直接布で擦る処理方法であるため、ラビングを行う際に塗膜が削れたり、静電気が発生する問題がある。また、櫛形電極対を用いる液晶表示素子の場合、通常、電極の上部に液晶配向膜が設けられるために液晶配向膜表面が櫛形電極の凹凸の影響を受け、膜表面に傷が発生して表示性能を劣化させるという問題がある。また、ラビングを行うことにより、液晶配向膜材料の削りかすなどが発生し、これを除去するため新たにラビング後の洗浄工程が必要となるなどして生産工程が複雑になるなど、製造歩留まりの悪化を招いていた。

【0004】また、横電界方式液晶表示素子では、液晶分子長軸と電極表面とのなす角を小さくしなければ安定な表示をすることができないため、液晶配向膜としては、配向膜面と液晶分子の長軸とのなす角、すなわちプレチルト角を小さくする必要がある。しかし、ラビング

処理によっては、例えば1°以下のプレチルト角を得ることは極めて困難である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題を解決するため、ラビング液晶配向処理を行わずに、非接触で液晶表示素子に必要な強い液晶配向制御能を配向膜に発現させる液晶配向処理方法を用い、視野特性および表示特性に優れた液晶表示素子を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

## 【0006】

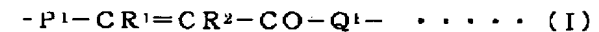
【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、対向して配置された2枚の液晶配向膜保持基板および該2枚の液晶配向膜保持基板の間に挟持された液晶相からなる液晶表示素子であって、該液晶配向膜保持基板は基板、電極により基板上に構成された表示画素および表示画素の上に直接または絶縁膜を介して形成された液晶配向膜からなり、該電極は基板に対しほぼ平行な電解を発生するように構成されそして該配向膜はカルコン構造を有する重合体を含有することを特徴とする液晶表示素子により達成される。

## 【0007】

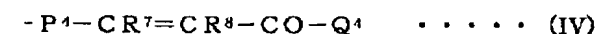
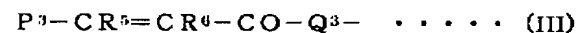
【発明の好ましい実施態様】本発明において液晶配向膜のために用いられる重合体は、カルコン構造を有する。本発明において、カルコン構造としては、例えば下記式(I)～(V)：

## 【0008】

## 【化1】



|

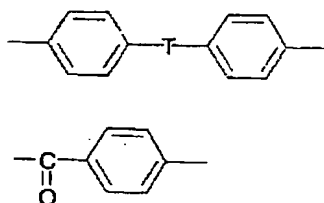


|

【0009】上記式中、 $P^1$ 、 $P^4$ 、 $Q^1$ および $Q^3$ は、互いに独立に、芳香環を含有する2価の有機基であり、 $P^2$ 、 $P^3$ 、 $Q^4$ および $Q^5$ は、互いに独立に、芳香環を含有する1価の有機基であり、 $P^5$ および $Q^2$ は、互いに独立に、芳香環を含有する3価の有機基でありそして $R^1 \sim R^{10}$ は、互いに独立に、水素原子または炭素数1～6のアルキル基である、で表される構造（以下、「特定構造」ともいう）が挙げられる。

【0010】上記式中、芳香環を含有する1価、2価および3価の有機基はいずれも、好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～14を有する。これらの有機基にはハロゲン原子が含有されていてもよい。具体的には、上記2価の有機基として、例えば1,2-フェ

ニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基等が挙げられる。また1価の有機基としては、例えばフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ペンチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、4-オクチルフェニル基、4-ペンチルビフェニル基、4-オクチルビフェニル基、4-フルオロビフェニル基、3,4-ジフルオロビフェニル基、3,4,5-トリフルオロビフェニル基、4-オクチル-1-ナフチル基、5-ペンチル-1-ナフチル基、6-オクチル-2-ナフチル基、9-アントラセニル基、10-ペンチル

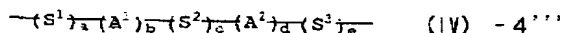


【0014】ここで、Tは単結合または酸素原子を含有していてもよい炭素数1~15の2価の有機基である、で表されるカルコン構造が特に好ましいものとして例示できる。

【0015】式(IV)-4'において、Tは単結合または酸素原子を含有していてもよい炭素数1~15の2価の有機基である。酸素原子を含有していてもよい炭素数1~15の2価の有機基としては、例えば下記式(IV)-4'''で表される有機基を挙げることができる。

【0016】

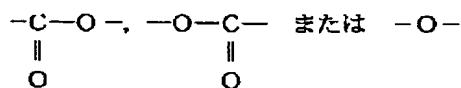
【化4】



【0017】ここで、S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>およびS<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~15のアルキレン基またはシクロアルキレン基であり、A<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、

【0018】

【化5】



【0019】で表される2価の結合基であり、a、b、c、dおよびeは、それぞれ独立に0または1であり、a~eのうち少なくとも1つは1である。式(IV)-4'で表される2価の有機基の具体例としては、4,4'-ビフェニレン基および下記式(1)~(18)で表さ

る9-アントラセニル基などが挙げられる。同様に、3価の有機基としては、上記1価および2価の有機基と同じ骨格を持つ有機基が挙げられる。また、炭素数1~6のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。さらに、本発明において、上記式(IV)で表される特定構造のうち、下記式(IV)-4

【0011】

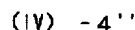
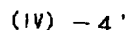
【化2】



【0012】ここで、Q<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の定義は上記式(IV)に同じであり、P<sup>41</sup>は下記式(IV)-4'または(IV)-4''

【0013】

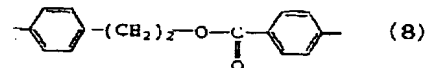
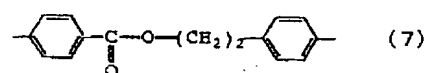
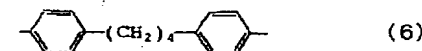
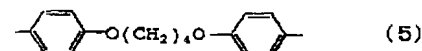
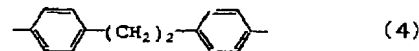
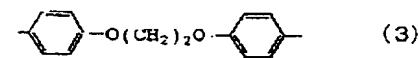
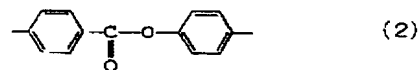
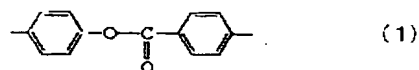
【化3】



れる有機基を挙げることができる。

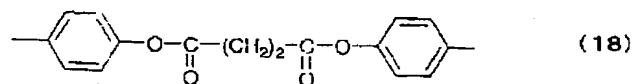
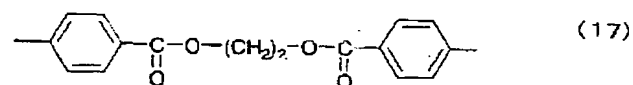
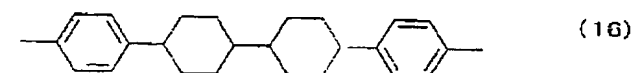
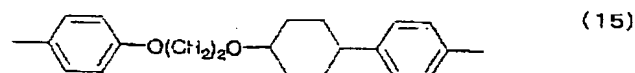
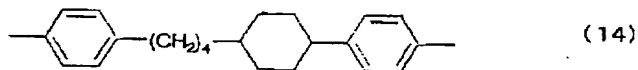
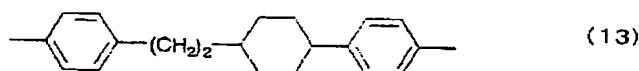
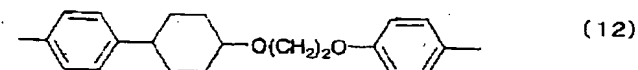
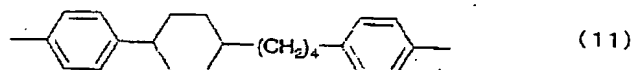
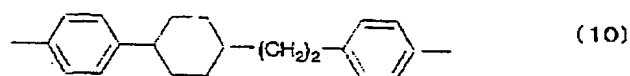
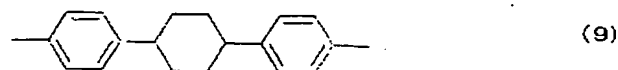
【0020】

【化6】



【0021】

【化7】



【0022】本発明で用いられる上記ポリマーは、上記特定構造(I)～(V)を主鎖または側鎖に有するポリマーであることが好ましい。ポリマーの骨格には特に制限はないが、(1)ポリイミド、(2)ポリエステル、(3)ポリアミド、(4)ポリ(メタ)アクリレート、(5)ポリシロキサンおよび(6)マレイミド重合体、スチレン重合体またはマレイミド/スチレン共重合体から選ばれるものが好ましい。これらのポリマーは、ポリマー分子を熱劣化の恐れなく容易に運動可能な状態にすることから、ガラス転移温度が200℃未満であることが望ましい。

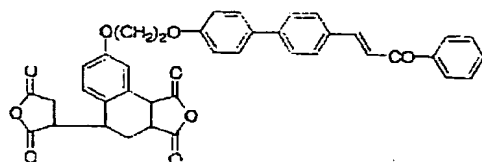
【0023】前記ポリイミドは、(イ)テトラカルボン酸二無水物と、(ロ)ジアミン化合物とを反応させ、中間体のポリアミック酸を経て得られる。本発明において用いられるポリイミドは、(イ)テトラカルボン酸二無水物成分と(ロ)ジアミン成分の少なくともひとつの成分に、上記特定構造を有する化合物が用いられる。

【0024】特定構造を有するテトラカルボン酸二無水

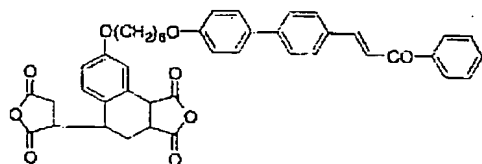
物としては、例えば3,3',4,4'-カルコンテトラカルボン酸二無水物、4,4',5,5'-カルコンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,5'-カルコンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ジヒドロキシカルコンビストリメリテート、3,4'-ジヒドロキシカルコンビストリメリテート、3',5'-ジヒドロキシカルコンビストリメリテート、2,4'-ジヒドロキシカルコンビストリメリテート、2,2'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-4,4',5,5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6,6'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無

水物、5,5'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-4,4',5,5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-4,4',5,5'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、6,6'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ビス(4-(4-カルコニル)フェノキシ)-2,2',3,3'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、下記式(19)~(28)で表される化合物などが挙げられる。

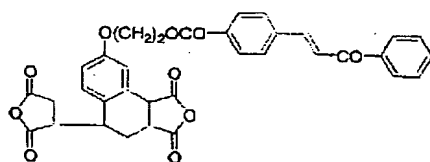
【0025】  
【化8】



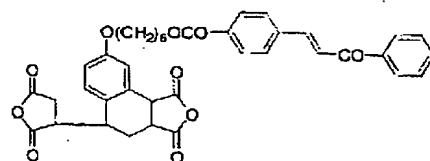
(19)



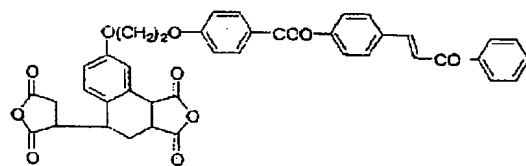
(20)



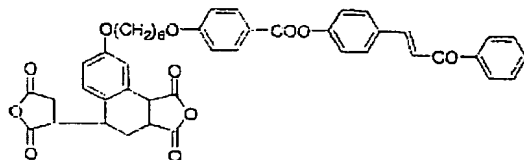
(21)



(22)



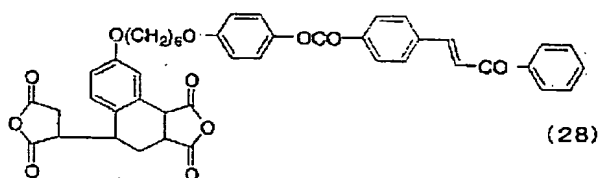
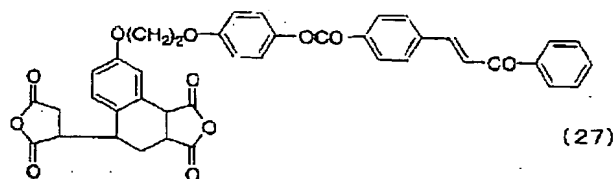
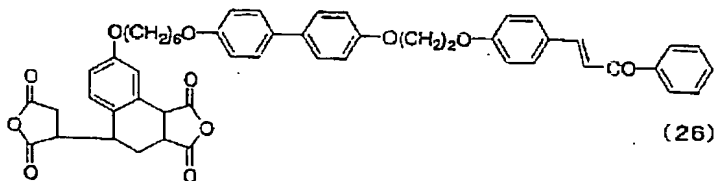
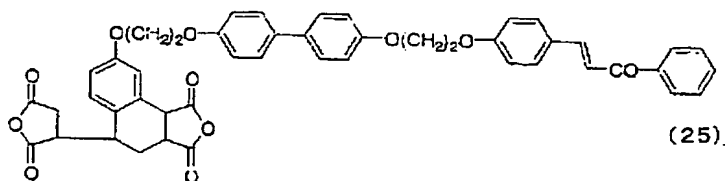
(23)



(24)

【0026】

【化9】

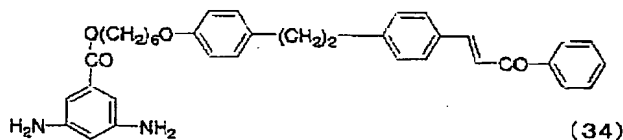
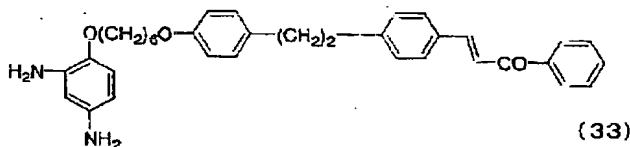
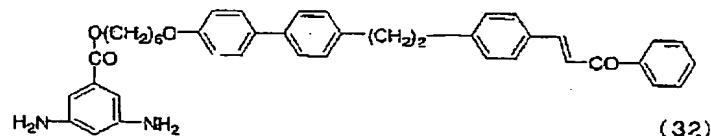
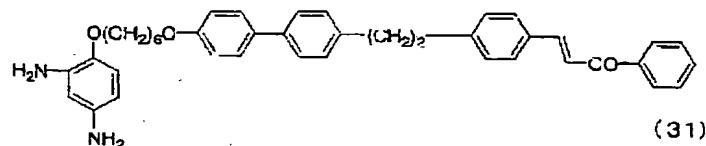
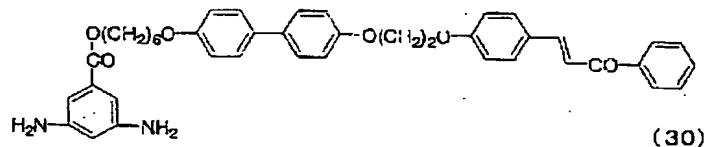
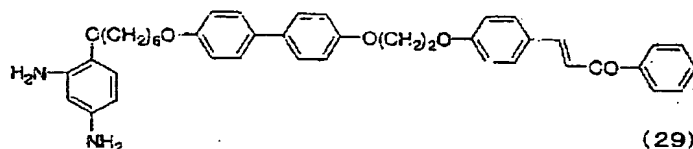


【0027】特定構造を有するジアミン化合物としては、例えば3,3'-ジアミノカルコン、4,4'-ジアミノカルコン、3,4'-ジアミノカルコン、3,4-ジアミノカルコン、4-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルコン、4'-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルコン、4-(4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(6-(2,4-ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4-(2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4-(6-(2,4-ジアミノフェノキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(2,4-ジアミノフェノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(2-(2,4-ジアミノフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(6-(2,4-ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(6-(2,4-ジアミノフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(3,5-

ジアミノベンゾイルオキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(2-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(6-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4-(2-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4-(6-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(2-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(2-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(6-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(6-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、下記式(29)~(34)で表される化合物、

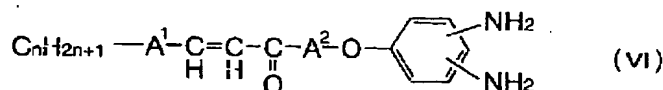
【0028】

【化10】



【0029】下記式 (VI) で表される化合物などが挙げられる。

【0030】  
【化11】



【0031】(式中、 $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  は2価の芳香族基を表し、 $n$  は1~10の整数を表す。)

上記式 (VI) 中、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  で表されるアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、直鎖状のものがより好ましい。 $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  で表される2価の芳香族基としては、例えばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、ピナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基；ピレン、クリセン、ナフタセンなどの多環芳香族化合物から水素原子2個を除いた有機基などが挙げられる。

【0032】上記式 (VI) で表される化合物の具体例としては、4-イソプロピル-4'-(3,5-ジアミノ

フェノキシ)カルボン、4-アミル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルボン、4-ペンチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルボン、4-オクチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルボン、4-ペンチル-2-メチル-4'-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルボン、4-ペンチル-2,5ジメチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルボン、4-オクチル-2-メチル-4'-(3,5-ジアミノフェノキシ)カルボン、4-ペンチル-4'-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルボン、4-オクチル-4'-(2,4-ジアミノフェノキシ)カルボン、4-ペンチル-4'-(3,5-ジアミノベンゾイロキ



シ) カルコン、4-オクチル-4'-(3,5-ジアミノベンゾイロキシ)カルコン、4-ペンチル-3'-(2,4-ジアミノベンゾイロキシ)カルコン、4-オクチル-3'-(2,4-ジアミノベンゾイロキシ)カルコンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0033】本発明において用いられるポリイミドには、本発明の効果を損なわない程度に他のテトラカルボン酸二無水物および/またはジアミン化合物を併用することができる。他のテトラカルボン酸二無水物および/または他のジアミン化合物は、特定構造を有するテトラカルボン酸二無水物および特定構造を有するジアミン化合物の合計量に対し80モル%以下の割合で用いるのが好ましい。

【0034】他のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラン)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエー

テル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げるができる。

【0035】これらのうち、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0036】他のジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'--(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'--(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタ

フルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4'-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；ジアミノヘキサメチルジシロキサンなどのジアミノオルガノシロキサンが挙げられる。

【0037】これらのうち、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'- $\alpha$ -(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0038】本発明において用いられるポリイミドは、前記(イ)テトラカルボン酸二無水物成分と(ロ)ジアミン成分を重縮合させてポリアミミック酸を得、次いで必要に応じて脱水剤およびイミド化触媒の存在下で加熱して、イミド化することにより得られる。加熱によりイミド化する場合の反応温度は、好ましくは60~300℃、より好ましくは100~170℃である。反応温度が60℃未満では反応の進行が遅れ、また300℃を越えるとポリアミミック酸の分子量が大きく低下することがある。また、脱水剤およびイミド化触媒の存在下でイミド化する場合の反応は、有機溶媒中で行うことができる。反応温度は、好ましくは0~180℃、より好ましくは60~150℃である。前記脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。また、イミド化触媒としては、例えばビリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。脱水剤の使用量は、ポリアミミック酸の繰り返し単位1モルに対して1.6~20モルとするのが好ましい。また、イミド化触媒の使用量は使用する脱水剤1モルに対し、0.5~

10モルとするのが好ましい。このイミド化触媒、脱水剤の使用量によって、ポリイミド中のアミミック酸残基の含率を調整することができる。

【0039】前記ポリエステルは、(ハ)ジカルボン酸類(ジカルボン酸、ジカルボン酸エステルまたはジカルボン酸ハロゲン化物)と、(ニ)ジオール化合物とを反応させて得られる。本発明において用いられるポリエステルは、(ハ)ジカルボン酸類成分と、(ニ)ジオール化合物の少なくともひとつの成分に、上記特定構造を有する化合物が用いられる。

【0040】特定構造を有するジカルボン酸類としては、例えばカルコン-3,3'-ジカルボン酸、カルコン-3,4'-ジカルボン酸、カルコン-4,4'-ジカルボン酸およびそれぞれのアルキルエステル、4-(4-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(2-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(6-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4-(2-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4-(6-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(2-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)エトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(2-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(6-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(6-(3,5-ジカルボキシフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、それぞれのアルキルエステルなどのエステル化合物、カルボン酸クロリドなどのカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。

【0041】特定構造を有するジオール化合物としては、例えば3,3'-ジヒドロキシカルコン、4,4'-ジヒドロキシカルコン、3,4'-ジヒドロキシカルコン、4,4'-ジヒドロキシカルコン、4-(4-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(2-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)エトキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(6-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4-(2-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)エチル)カルコンカルボキシラート、4-(6-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ヘキシル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(2-(3,5-

ージヒドロキシフェノキシ) エトキシ) ベンゾイルオキシ) カルコン、4-(4-(2-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ) エトキシ) フェニル) カルコンカルボキシラート、4-(4-(6-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ) ヘキサノキシ) ベンゾイルオキシ) カルコン、4-(4-(6-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ) ヘキサノキシ) フェニル) カルコンカルボキシラートなどが挙げられる。

【0042】これらのうち、カルコン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシカルコンが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。他のジカルボン酸類および/または他のジオール化合物は、特定構造を有するジカルボン酸類および特定構造を有するジオール類の合計量に対し80モル%以下の割合で好ましく用いられる。本発明において用いられるポリエステルには、本発明の効果を損なわない程度に他のジカルボン酸類および/またはジオール化合物を併用することができる。

【0043】他のジカルボン酸類としては、例えばシェウ酸、マロン酸、ジフルオロマロン酸、アルキルマロン酸、コハク酸、テトラフルオロコハク酸、アルキルコハク酸、(±)-リンゴ酸、meso-酒石酸、イタコン酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、フマル酸、メチルフマル酸、アセチレンジカルボン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、メチルグルタル酸、グルタコン酸、アジピン酸、ジチオアジピン酸、メチルアジピン酸、ジメチルアジピン酸、テトラメチルアジピン酸、メチレンアジピン酸、ムコン酸、ガラクトール酸、ピメリン酸、スベリン酸、パーフルオロスベリン酸、3,3,6,6-テトラメチルスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、パーフルオロセバシン酸、ブラシル酸、ドデシルジカルボン酸、トリデシルジカルボン酸、テトラデシルジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸；シクロアルキルジカルボン酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,4-(ノルボルネン)ジカルボン酸、ビスシクロアルキルジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、スピロヘプタンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、ジチオイソフタル酸、メチルイソフタル酸、ジメチルイソフタル酸、クロロイソフタル酸、ジクロロイソフタル酸、テレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、クロロテレフタル酸、プロモテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシフルオレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニレンジカルボン酸、ジメチルビフェニレンジカルボン酸、4,4'-p-テレフェニレンジカルボン酸、4,4'-p-クワレルフェニルジカルボン酸、ビベンジルジカルボン酸、アゾベンゼンジカルボン酸、ホモフタル酸、フェニレン二酢酸、フェニレンジプロピオン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレンジプロピオン酸、ビフェニル二酢酸、ビ

フェニルジプロピオン酸、3,3'-[4,4'-(メチレンジ-p-ビフェニレン)ジプロピオン酸、4,4'-ビベンジル二酢酸、3,3'-(4,4'-ビベンジル)ジプロピオン酸、オキシジ-p-フェニレン二酢酸などの芳香族ジカルボン酸およびそれぞれのアルキルエステルなどのエステル化合物、カルボン酸クロリドなどのカルボン酸ハロゲン化合物が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0044】他のジオール化合物としては、例えばカテコール、アルキルカテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノール類；メチレンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール、ブチリデンビスフェノール、チオビスフェノール、スルフィニルビスフェノール、スルフォニルビスフェノール、オキシビスフェノールなどのビスフェノール類が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0045】本発明において用いられるポリエステルは、前記(ハ)ジカルボン酸類成分と(ニ)ジオール化合物成分とを、必要に応じて触媒存在下で加熱し重縮合させて得られる。ジカルボン酸とジオール化合物との重縮合の場合は、触媒として、硫酸、p-トルエンスルホン酸等のプロトン酸、重金属の酸化物または塩、チタン、スズ、鉛などの有機金属化合物等が用いられる。ジカルボン酸エステルとジオール化合物との反応の場合は、触媒として、鉛、亜鉛、マンガン、カルシウム、コバルト、カドミウムなどの酢酸塩や炭酸塩化合物、金属マグネシウム、亜鉛、鉛、アンチモン、ゲルマニウムなどの酸化物が用いられる。ジカルボン酸ハロゲン化合物とジオール化合物との反応の場合は、触媒として、ピリジン、トリエリルアミンなどの塩基性触媒が用いられる。

【0046】前記ポリアミドは、(ホ)ジカルボン酸類(ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化合物)と、(ヘ)ジアミン化合物とを反応させて得られる。本発明において用いられるポリアミドは、(ホ)ジカルボン酸類成分と(ヘ)ジアミン化合物成分の少なくともひとつの成分に、特定構造を有する化合物が用いられる。特定構造を有するジカルボン酸類としては、先に挙げたジカルボン酸類(ハ)が用いられる。また、特定構造を有するジアミン化合物としては、先に挙げたジアミン化合物(ロ)が用いられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0047】本発明において用いられるポリアミドには、本発明の効果を損なわない程度に他のジカルボン酸類、ジアミン化合物を併用することができる。他のジカルボン酸類、ジアミン化合物としては、先に挙げた他のジカルボン酸類およびジアミン化合物が用いられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。他のジカルボン酸類および/または他のジアミン化合物は、特定構造を有するジカルボン酸類および特定構造をジアミン化合物の合計量に対し80モル%以下で好

ましく用いられる。

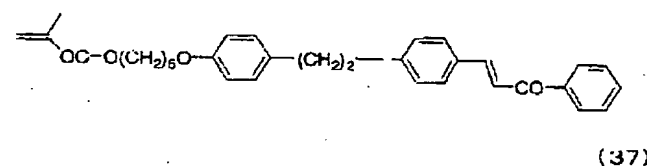
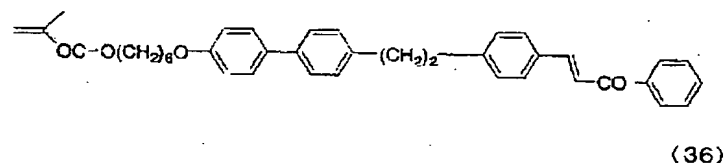
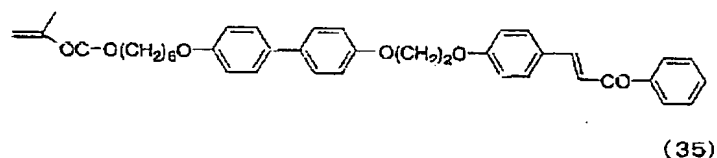
【0048】本発明において用いられるポリアミドは、前記(ホ)ジカルボン酸類成分と(ヘ)ジアミン成分とを、必要に応じて、パラトルエンスルホン酸、硫酸、塩酸、などの酸性触媒存在下で重縮合させて得られる。前記ポリ(メタ)アクリレートは、(ト)(メタ)アクリレート化合物を重合させて得られる。本発明において用いられるポリ(メタ)アクリレートは、(ト)(メタ)アクリレート化合物に、特定構造を有する化合物が用いられる。

【0049】特定構造を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば4'-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-フェニル-4'-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-ベンチル-4'-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-(4-ベンチルフェニル)-4'-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)カルコン、4-(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)カルコン、4-(4-(6-(メタ)アクリロ

イルオキシヘキサノキシ)フェニル)カルコン、4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)カルコンカルボキシラート、4-(6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(メタ)アクリロイルオキシベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、4-(4-(6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサノキシ)ベンゾイルオキシ)カルコン、4-(4-(6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサノキシ)フェニル)カルコンカルボキシラート、下記式(35)~(37)で表される化合物などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0050】

【化12】



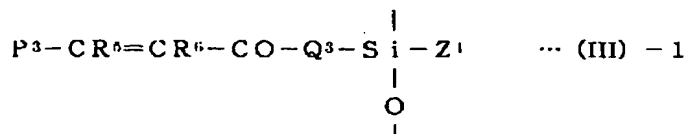
【0051】上記ポリ(メタ)アクリレートには、本発明の効果を損なわない程度に上述した他の(メタ)アクリレート化合物を併用することができる。他の(メタ)アクリレート化合物は、特定構造を有するメタアクリレート化合物に対し300モル%以下の割合で好ましく用いられる。

【0052】他の(メタ)アクリレート化合物としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレ

ートなどの脂肪族(メタ)アクリレート化合物；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの脂環式(メタ)アクリレート化合物；ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレートなどの芳香族(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0053】前記ポリシロキサンは、上記特定構造(Ⅰ

II) を有する下記式 (III) - 1  
【0054】



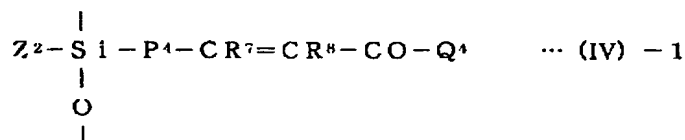
【0055】ここで、 $P^3$ 、 $Q^3$ 、 $R^5$ および $R^6$ の定義は上記式 (III) に同じであり、そして $Z^1$ は水酸基またはメチル基である、および／または上記特定構造 (I

【化13】

V) を有する下記式 (IV) - 1

【0056】

【化14】



【0057】ここで、 $P^4$ 、 $Q^4$ 、 $R^7$ および $R^8$ の定義は上記式 (IV) に同じでありそして $Z^2$ は水酸基またはメチル基である、で表されるカルコン構造を有する。

【0058】前記ポリシロキサンは、環状オリゴシロキサン誘導体を酸または塩基触媒下で開環重合するか、ジクロロシラン誘導体を加水分解することにより得られる。本発明において用いられるポリシロキサンは、環状オリゴシロキサン誘導体またはジクロロシラン誘導体の少なくとも1部として、上記特定構造を有する化合物を用いることにより得られる。本発明において用いられるポリシロキサンを得る別の方法は、 $Si-H$ 結合を有するポリシロキサン誘導体と、上記特定構造およびアリル基を有する化合物を、塩化白金の様な触媒の存在下で反応させる方法である。

【0059】特定構造を有する環状オリゴシロキサン誘導体としては、例えば1,3,5,7-テトラ(4-カルコニル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(4'-カルコニル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-(4-カルコニルオキシ)プロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-(4'-カルコニルオキシ)プロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-(4-カルコニル)プロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(3-(4'-カルコニル)プロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキシル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(6-(4'-カルコニルオキシ)ヘキシル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(6-(4-カルコニル)ヘキシル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(6

-(4'-カルコニル)ヘキシル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0060】これらの特定構造を有する環状オリゴシロキサン誘導体は、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンなどの環状オリゴシロキサンと、4-アリルオキシカルコンなどの特定構造を有する化合物とを、白金触媒などの存在下で反応させることにより得られる。

【0061】特定構造を有するジクロロシラン誘導体としては、例えばモノメチルモノ(4-カルコニル)ジクロロシラン、モノメチルモノ(4'-カルコニル)ジクロロシラン、モノメチルモノ(3-(4-カルコニルオキシ)プロピル)ジクロロシラン、モノメチルモノ(3-(4'-カルコニルオキシ)プロピル)ジクロロシラン、モノメチルモノ(3-(4-カルコニル)プロピル)ジクロロシラン、モノメチルモノ(3-(4'-カルコニル)プロピル)ジクロロシランなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0062】これらの特定構造を有するジクロロシラン誘導体は、ジクロロメチルシランなどのジクロロシラン類と、4-アリルオキシカルコンなどの特定構造を有する化合物とを、白金触媒などの存在下で反応させることにより得られる。これらのうち、1,3,5,7-テトラ(3-(4-カルコニルオキシ)プロピル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンから誘導される重合体が好ましい。本発明において用いられるポリシロキサンには、本発明の効果を損なわない程度に他の環状オリゴシロキサン誘導体または他のジクロロシラン誘導体を併用することができる。

【0063】他の環状オリゴシロキサン誘導体としては、例えば1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラヒドロキ

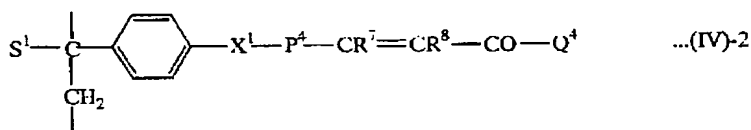
シ-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタヒドロキシシクロテトラシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラヒドロキシ-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンを挙げることができる。

【0064】これらのうち、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。他のジクロロシラン誘導体としては、例えばジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、ジクロ

ロメチルフェニルシラン、ジクロロジエチルシランが挙げられる。これらのうち、ジクロロジメチルシランが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。本発明で用いられるポリシロキサン重合体のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」ともいう）は、好ましくは、5,000~100,000である。また、マレイミド重合体、スチレン重合体およびマレイミド/スチレン共重合体としては、上記特定構造(IV)を有する下記式(IV)-2

【0065】

【化15】

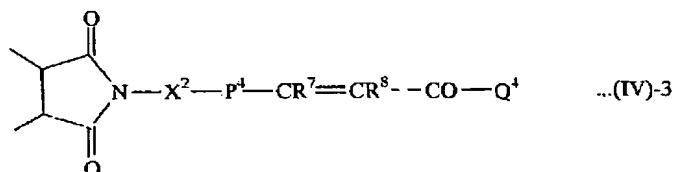


【0066】ここで、P<sup>4</sup>、Q<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の定義は上記式(IV)に同じであり、S<sup>1</sup>は水素原子または1価の有機基でありそしてX<sup>1</sup>は2価の結合基または単

結合である、および/または下記式(IV)-3

【0067】

【化16】



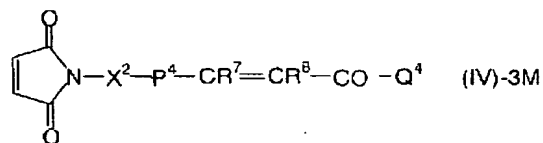
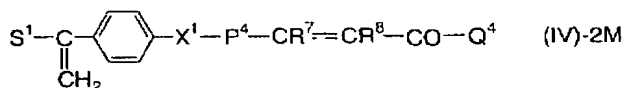
【0068】ここでP<sup>4</sup>、Q<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>の定義は上記式(IV)に同じであり、そしてX<sup>2</sup>は2価の結合基または単結合を表す、で表されるカルコン構造を有するポリマーが用いられる。すなわち、上記式(IV)-2で表されるカルコン構造を有するスチレン重合体、上記式(IV)-3で表されるカルコン構造を有するマレイミド重合体および上記式(IV)-2および(IV)-3で表されるカルコン構造を共に含有する共重合体である。

【0069】また、上記式(IV)-2および(IV)-3におけるX<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、2価の結合基または単結合である。2価の結合基としては、好ましくは、エーテル結合および/またはエステル結合を含む有機基であり、さらに好ましくはエーテル結合および/またはエステル結合を含む炭素数6~24の有機基であり、中でも特に好ましくはエーテル結合および/またはエステル結合と、炭素数6個以上の直鎖アルキレン構造を含有する有機基である。また、S<sup>1</sup>は水素原子または一価の有機基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0070】上記ポリマーは、下記式(IV)-2Mで表される共役エノン構造を有するスチレン誘導体および下記式(IV)-3Mで表される共役エノン構造を有するマレイミド誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体を含む単量体成分を、開始剤の存在下でラジカル重合することにより得られる。

【0071】

【化17】



【0072】共役エノン構造を有するスチレン誘導体としては、例えば4-(4-カルボニルオキシ)スチレン、4-(4-カルボニルオキシ)α-メチルスチレン、4-(2-(4-カルボニルオキシ)エトキシ)スチレン、4-(2-(4-カルボニルオキシ)エトキシ)α-メチルスチレン、4-(4-(4-カルボニルオキシ)ブトキシ)スチレン、4-(4-(4-カルボニルオキシ)ブトキシ)α-メチルスチレン、4-(6-(4-カルボニルオキシ)ヘキサノキシ)スチレン、4-(6-(4-カルボニルオキシ)ヘキサノキシ)α-メチルスチレン、4-(8-(4-カルボニルオキシ)オクタノキシ)スチレン、4-(8-(4-カルボニルオキシ)オクタノキシ)α-メチルスチレン、4-



オキシ) オクタノキシ)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-  
 (4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ) スチレ  
 ン、4-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキ  
 シ)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(2-(4'-フルオロ  
 -4-カルコニルカルボキシ) エトキシ) スチレン、4  
 -(2-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキ  
 シ) エトキシ)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(4-(4'  
 -フルオロ-4-カルコニルカルボキシ) ブトキシ) ス  
 チレン、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニル  
 カルボキシ) ブトキシ)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(6  
 -(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ) ヘキ  
 サノキシ) スチレン、4-(6-(4'-フルオロ-4  
 -カルコニルカルボキシ) ヘキサノキシ)  $\alpha$ -メチルス  
 チレン、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニル  
 カルボキシ) オクタノキシ) スチレン、4-(8-  
 (4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ) オクタ  
 ノキシ)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(2-(4'-フル  
 オロ-4-カルコニル) エトキシ) スチレン、4-(2  
 -(4'-フルオロ-4-カルコニル) エトキシ)  $\alpha$ -  
 メチルスチレン、4-(4-(4'-フルオロ-4-カル  
 コニル) ブトキシ) スチレン、4-(4-(4'-フル  
 オロ-4-カルコニル) ブトキシ)  $\alpha$ -メチルスチレ  
 ン、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニル) ヘ  
 キサノキシ) スチレン、4-(6-(4'-フルオロ-  
 4-カルコニル) ヘキサノキシ)  $\alpha$ -メチルスチレン、  
 4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニル) オクタ  
 ノキシ) スチレン、4-(8-(4'-フルオロ-4-  
 カルコニル) オクタノキシ)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-  
 (2-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ) エチ  
 ル) スチレン、4-(2-(4'-フルオロ-4-カル  
 コニルオキシ) エチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(4  
 -(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ) ブチル)  
 スチレン、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニ  
 ルオキシ) ブチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(6-  
 (4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ) ヘキシル)  
 スチレン、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニ  
 ルオキシ) ヘキシル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(8-  
 (4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ) オクチル)  
 スチレン、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニ  
 ルオキシ) オクチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(2-  
 (4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ) エチ  
 ル) スチレン、4-(2-(4'-フルオロ-4-カル  
 コニルカルボキシ) エチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-  
 (4-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ)  
 ブチル) スチレン、4-(4-(4'-フルオロ-4-  
 カルコニルカルボキシ) ブチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、  
 4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキ  
 シ) ヘキシル) スチレン、4-(6-(4'-フルオロ  
 -4-カルコニルカルボキシ) ヘキシル)  $\alpha$ -メチルス  
 チレン、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニル

カルボキシ) オクチル) スチレン、4-(8-(4'-  
 フルオロ-4-カルコニルカルボキシ) オクチル)  $\alpha$ -  
 メチルスチレン、4-(2-(4'-フルオロ-4-カル  
 コニル) エチル) スチレン、4-(2-(4'-フル  
 オロ-4-カルコニル) エチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、  
 4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニル) ブチ  
 ル) スチレン、4-(4-(4'-フルオロ-4-カル  
 コニル) ブチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(6-  
 (4'-フルオロ-4-カルコニル) ヘキシル) スチレ  
 ン、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニル) ヘ  
 キシル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(8-(4'-フル  
 オロ-4-カルコニル) オクチル) スチレン、4-(8  
 -(4'-フルオロ-4-カルコニル) オクチル)  $\alpha$ -  
 メチルスチレン、4-(4'-フルオロ-4-カルコニ  
 ルオキシメチル) スチレン、-(4'-フルオロ-4-  
 カルコニルオキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-  
 (2-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ) エト  
 キシメチル) スチレン、4-(2-(4'-フルオロ-  
 4-カルコニルオキシ) エトキシメチル)  $\alpha$ -メチルス  
 チレン、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニル  
 オキシ) ブトキシメチル) スチレン、4-(4-(4'  
 -フルオロ-4-カルコニルオキシ) ブトキシメチル)  
 $\alpha$ -メチルスチレン、4-(6-(4'-フルオロ-4  
 -カルコニルオキシ) ヘキサノキシメチル) スチレン、  
 4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)  
 ヘキサノキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(8-  
 (4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ) オクタノキ  
 シメチル) スチレン、4-(8-(4'-フルオロ-4  
 -カルコニルオキシ) オクタノキシメチル)  $\alpha$ -メチル  
 スチレン、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニ  
 ル) エトキシメチル) スチレン、4-(2-(4'-フル  
 オロ-4-カルコニル) エトキシメチル)  $\alpha$ -メチル  
 スチレン、4-(4'-フルオロ-4-カルコニルカル  
 ボキシメチル) スチレン、4-(4'-フルオロ-4-  
 カルコニルカルボキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4  
 -(2-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキ  
 シ) エトキシメチル) スチレン、4-(2-(4'-フル  
 オロ-4-カルコニルカルボキシ) エトキシメチル)  
 $\alpha$ -メチルスチレン、4-(4-(4'-フルオロ-4  
 -カルコニルカルボキシ) ブトキシメチル) スチレン、  
 4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキ  
 シ) ブトキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(6-  
 (4'-フルオロ-4-カルコニルカルボキシ) ヘキサ  
 ノキシメチル) スチレン、4-(6-(4'-フルオロ  
 -4-カルコニルカルボキシ) ヘキサノキシメチル)  $\alpha$ -  
 メチルスチレン、4-(8-(4'-フルオロ-4-  
 カルコニルカルボキシ) オクタノキシメチル) スチレ  
 ン、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニルカル  
 ボキシ) オクタノキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4  
 -(2-(4'-フルオロ-4-カルコニル) エトキシ

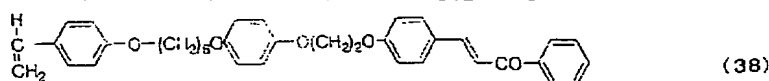


メチル) スチレン、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニル) エトキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニル) ブトキシメチル) スチレン、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルコニル) ブトキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニル) ヘキサノキシメチル) スチレン、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルコニル) ヘキサノキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニル)

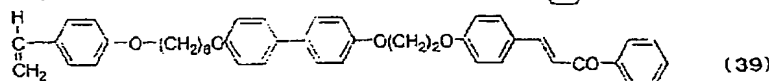
オクタノキシメチル) スチレン、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルコニル) オクタノキシメチル)  $\alpha$ -メチルスチレン、4-( (3-(4-ビニルフェニル) ) プロピオニルオキシ) -4'-フルオロカルコン、4-( (3-(4-ビニルフェニル) ) プロピオニルオキシ) カルコン、下記式 (38) ~ (45) で表される化合物等が挙げられる。

【0073】

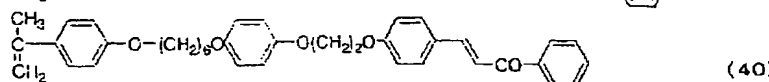
【化18】



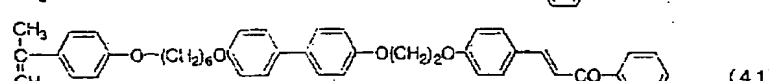
(38)



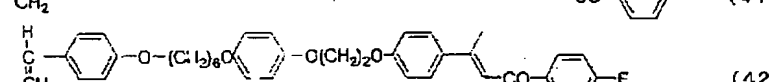
(39)



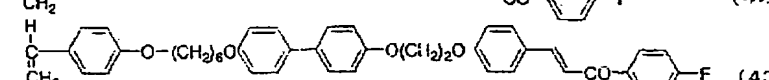
(40)



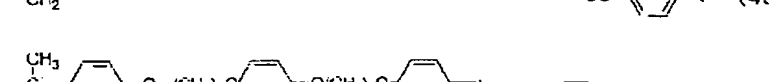
(41)



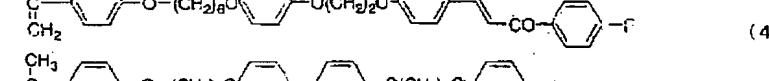
(42)



(43)



(44)



(45)

【0074】これらのうち、4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)スチレンおよび上記式(38)~(45)で表される化合物が好ましい。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0075】共役エノン構造を有するマレイミド誘導体としては、例えば4-(4-カルコニルオキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4-カルコニルオキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4-(4-(4-カルコニルオキシ)ブトキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニルオキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(4-カルコニルカルボキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4-カルコニルカルボキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4-(4-(4-カルコニルカルボキシ)ブトキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4-カルコニルカルボキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニルカルボキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4-カルコニル)エトキシ)フェニルマレイミド、4-(4-(4-カルコニル)ブ

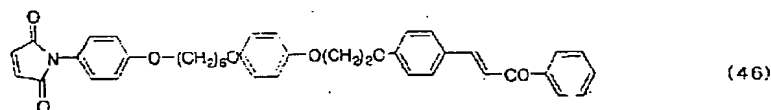
トキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4-カルコニル)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニル)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4-カルコニルオキシ)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4-カルコニルオキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニルオキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4-カルコニルカルボキシ)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4-カルコニルカルボキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4-カルコニルカルボキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニルカルボキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4-カルコニル)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4-カルコニル)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4-カルコニル)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルコニル)オクチル)フェニルマレイミド、4-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルコニルオキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、

4-(4-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)ブトキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)エトキシ)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)ブトキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルボニル)エトキシ)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルボニル)ブトキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルボニル)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニル)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-

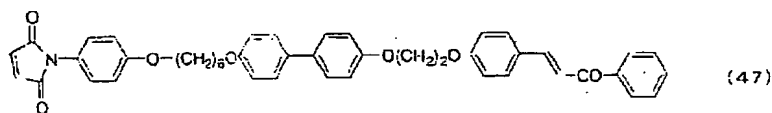
(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)オクチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルボニル)エチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルボニル)ブチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルボニル)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニル)オクチル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニルカルボキシ)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、4-(2-(4'-フルオロ-4-カルボニル)エトキシメチル)フェニルマレイミド、4-(4-(4'-フルオロ-4-カルボニル)ブトキシメチル)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルボニル)ヘキサノキシメチル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニル)オクタノキシメチル)フェニルマレイミド、下記式(46)~(49)で表される化合物等が挙げられる。これらのうち、4-(6-(4-カルボニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド、4-(8-(4-カルボニルオキシ)オクタノキシ)フェニルマレイミド、4-(6-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)ヘキシル)フェニルマレイミド、4-(8-(4'-フルオロ-4-カルボニルオキシ)オクチル)フェニルマレイミド、下記式(46)~(49)で表される化合物が好ましい。これらは、単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、前記スチレン誘導体と組み合わせて用いることもできる。

【0076】

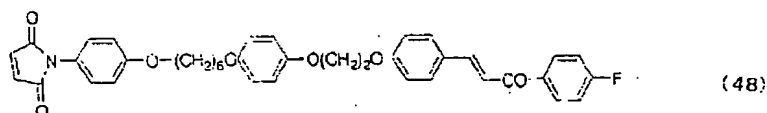
【化19】



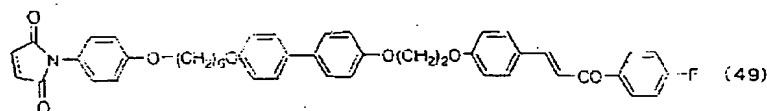
(46)



(47)



(48)



(49)

【0077】本発明において用いられる上記ポリマーには、本発明の効果を損なわない程度に他のラジカル重合性モノマーを併用することができる。

【0078】他のラジカル重合性モノマーとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチ

ル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの脂肪族(メタ)アクリレート化合物；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの脂環式(メタ)アクリレート化合物；4-(メタ)アクリロイロキシカルコン、4-(メタ)アクリロイロキシ-4'-フェニルカルコン、4-(メタ)アクリロイロキシ-4'-ベンチルカルコン、4-(メタ)アクリロイロキシ-4'-(4-ベンチルフェニル)カルコン、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアムレートトリ(メタ)アクリレートなどの芳香族(メタ)アクリレート化合物；エチレン、プロピレン、ブテン、スチレン、p-メチルスチレン、p-トリフルオロメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-トリフルオロメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、4-(4-トリフルオロメチルベンゾイルオキシ)スチレン、p-セチルオキシスチレン、p-バルミトイルオキシスチレン、4-トリフルオロメチルフェニル-3-(4-ビニルフェニル)プロピオネート、4-セチル-3-(4-ビニルフェニル)プロピオネート、4-ステアリル-3-(4-ビニルフェニル)プロピオネート、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のビニル化合物；無水マレイン酸、フェニルマレイミド、4-フルオロフェニルマレイミド、3,5-ジフルオロフェニルマレイミド、4-(トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、4-(セチルオキシ)フェニルマレイミド、4-(バルミトイルオキシ)フェニルマレイミド等のマレイン酸誘導体；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン類などが挙げられる。

【0079】これらのうち、スチレン、p-メチルスチレン、p-トリフルオロメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-トリフルオロメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、p-セチルオキシスチレン、p-バルミトイルオキシスチレン、フェニルマレイミド、4-フルオロフェニルマレイミド、3,5-ジフルオロフェニルマレイミド、4-(トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、4-(セチルオキシ)フェニルマレイミド、4-(バルミトイルオキシ)フェニルマレイミドが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0080】上記ポリマーにおける上記式(IV)-2Mで表されるスチレン誘導体および/または上記式(I

V)-3Mで表されるマレイミド誘導体の重合比は、好ましくは10~100モル%、特に好ましくは25~75モル%である。本発明において用いられる上記ポリマーは、前記スチレン誘導体および/またはフェニルマレイミド誘導体を、必要に応じて、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物などの触媒存在下で重合して得られる。

【0081】本発明において、カルコン構造を有するポリマーは1種または2種以上一緒に使用することができる。また、カルコン構造を有するポリマーとしては、カルコン構造を有するマレイミド/スチレン共重合体、カルコン構造を有するポリイミドおよびカルコン構造を有するポリアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが特に好ましい。

#### 【0082】溶剤

本発明における液晶配向膜を形成するための液晶配向剤は、前記カルコン構造を有するポリマーの溶液から成る。この際用いられる溶剤としては、該ポリマーを溶解し得る有機溶剤であれば特に制限はない。例えば、ポリイミドを用いる場合には、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。これらは、単独または2種以上の溶剤を組み合わせて使用できる。

【0083】また、ポリマーがマレイミド重合体、スチレン重合体またはマレイミド/スチレン共重合体である場合には、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；ブチルセロソルブアセテート、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ベンチル、酢酸イソペンチルなどのエステル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；クロルベンゼン、オルトジクロルベンゼン、テトラクロルエチレン、1,1,1-トリクロルエタンなどのハロゲン系溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を例示することができる。これらは、単独または2種以上組み合わせて使用できる。なお、前記溶剤には、用いられる重合体の貧溶媒を、重合体が析出しない範囲で併用することができる。用いられる液晶配向剤の固形分濃度は、好ましくは1~20重量%である。

#### 【0084】その他の添加剤

本発明において用いられる上記液晶配向剤は、本発明の

効果を損なわない範囲で、特定重合体以外の重合体を含むことができる。特定重合体以外の重合体としては、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミド、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリシロキサン、ポリスチレン、ポリマレイミド等が挙げられる。これらのうち、耐熱性に優れている点からポリイミドおよびポリアミック酸が好ましい。

【0085】また、本発明において用いられる上記液晶配向剤は、ブレチルト角の安定化および塗膜強度アップのために、種々の熱硬化性の架橋剤を含有することもできる。熱硬化性架橋剤としては、多官能エポキシ含有化合物が有効であり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルジアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂などが使用できる。市販品では、例えばエポライト400E、同3002(共栄社油脂化学工業(株)製)、エピコート828、同152、エポキシノボラック180S(油化シェルエポキシ(株)製)などを挙げることができる。さらに、前述の多官能エポキシ含有化合物を使用する際、架橋反応を効率良く起こす目的で、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどの塩基触媒を添加することができる。

【0086】また、本発明における上記液晶配向剤は、基板との接着性を改善する目的で、官能性シラン含有化合物を含有することができる。官能性シラン含有化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシイシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロ

ピルトリエトキシシランおよび特開昭63-291922号公報記載のテトラカルボン酸二無水物とアミノ基含有シラン化合物との反応物などを挙げることができる。本発明における上記液晶配向剤は、全固形分中の50重量%以上が、前記カルコン構造を有するポリマーであることが好ましい。

#### 【0087】液晶配向膜

液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する方法としては、例えば次の方法が挙げられる。まず、電極対、例えば櫛形透明導電膜が設けられた基板の電極側に、本発明における液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法等により塗布し、40~200℃の温度で加熱して塗膜を形成させる。塗膜の膜厚は、好ましくは0.001~1μm、より好ましくは0.005~0.5μmである。前記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等のプラスチックフィルム等からなる透明基板を用いることができる。

【0088】前記透明導電膜としては、SnO<sub>2</sub>からなるNESA膜、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>からなるITO膜等を用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法、予めマスクを用いる方法等が用いられる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネート等を塗布することもできる。本発明において、液晶配向能の付与は、基板上に形成された塗膜に偏光紫外線を照射することにより行う。

【0089】照射時、カルコン構造を有するポリマーは好ましくはそのガラス転移温度から、ガラス転移温度より100℃高い温度までの範囲の温度に加熱されるかまたは該ポリマーに対し1~20重量%の範囲で溶剤を含有していることが好ましい。なお、当該溶剤としては、上述した液晶配向剤に用いられる溶剤をそのまま用いることができる。なお、本発明の方法によれば、膜形成基板を水平に保ちながら液晶配向処理を行うことが可能なので、基板をポリマーのガラス転移温度以上の温度に加熱させるためのヒーターも容易に設置することができる。

【0090】光照射には偏光された紫外線が用いられる。照射後、場合によってはさらに150~250℃の温度で加熱処理を行う。放射線としては、150nm~600nmの波長を有する紫外線を用いることができるが、200nm~600nmの波長を有する紫外線が好ましく、照射エネルギーは0.01J/cm<sup>2</sup>から50J/cm<sup>2</sup>が好ましい。前記光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザー等が使用できる。

【0091】前記波長領域の紫外線は、フィルター、回折格子等を前記光源と併用する等の手段により得ることができるが、簡便には、偏光板としてパイレックス（登録商標）ガラス製偏光板など320nmより短い波長の紫外線を透過しないものを、前記光源とともに用いてもよい。本発明によれば、液晶のプレチルト角は、通常、 $0^{\circ} \sim 1^{\circ}$ の範囲である。

#### 【0092】液晶表示素子

本発明の液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

(1) まず、電極により構成された表示画素、例えば櫛形透明導電膜が設けられた基板の電極側に、直接または予め形成した絶縁膜を介して、液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法などで塗布し、好ましくは $80 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱してポリイミドおよび／またはポリアミック酸の塗膜を形成させる。この塗膜の膜厚は、好ましくは、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

【0093】前記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなどからなる透明基板を用いることができる。前記透明導電膜としては、 $\text{SnO}_2$ からなるNESEA膜、 $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ からなるITO膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォトリソグラフィ法、予めマスクを用いる方法などが用いられる。

(2) 次いで、前記塗膜の全面に、偏光した紫外線を照射し、場合によってはさらに $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱処理を行い、液晶配向能を付与する。本発明において使用される紫外線は、好ましくは $150 \sim 450 \text{ nm}$ の波長を有するものであり、特に $190 \sim 380 \text{ nm}$ の波長を有するものが好ましい。

【0094】紫外線の照射量は、通常、 $1 \sim 10,000 \text{ mJ}$ である。紫外線の光源としては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ、アルゴン共鳴ランプ、キセノンランプ、エキシマーレーザーなどが使用できる。また、紫外線の偏光は、前記光源と偏光板、偏光プリズムなどの光学素子を組み合わせ得られる。

(3) 表示画素の上に前記液晶配向膜が形成された基板2枚を、液晶配向膜を照射した偏光した紫外線の偏光方向が平行となるよう対向させ、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルとし、その両面に偏光板を、直交または平行になるように張り合わせるにより液晶表示素子とされる。前記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。

【0095】前記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶、その中でもネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビスシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステリクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15（Merck Ltd.）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0096】液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

#### 【0097】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳述する。本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

<応答特性の評価方法>中間調表示状態となる電圧を液晶セルに印加した後、電圧をオフとした時の時刻をT1とし、液晶セルの透過率がオフ時透過率の10%になった時の時刻をT2として、T2-T1の値を求めた。この値が小さいほど、液晶表示素子の応答特性（立ち下り特性）は良好である。なお、液晶セルに印加した電圧は、矩形波64Hzで印加電圧は2.5Vであった。

#### 【0098】実施例

4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)フェニルマレイミド-4-(6-(4-カルコニルオキシ)ヘキサノキシ)スチレン交互共重合体をγ-ブチロラクトンに4wt%の比率で溶かして液晶配向剤を調製し、これをITO膜からなる櫛形透明電極を有するガラス基板の電極面に塗布し、 $180^{\circ}\text{C}$ ホットプレートで溶剤を乾燥させることにより $800 \text{ \AA}$ の膜厚の塗膜を形成した基板を得た。この基板をホットプレートに載せ $160^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この基板に対し、波長 $365 \text{ nm}$ の偏光を、偏光方向と櫛形電極の長手方向とのなす角が $0 \sim 90^{\circ}$ になるように照射して液晶配向膜を得た。照射量は $5 \text{ J/cm}^2$ であった。この露光工程により液晶配向膜が形成された2枚の基板を、液晶配向方向が平行になるように張り合わせてセル厚 $3.5 \mu\text{m}$ のセルを作成し、液晶MLC-2043（メルク社製）を注入し、本発明の液晶表示素子を得た。得られた素子のオン-オフ時の応答特性を評価したところ、立ち下り特性は $15 \text{ ms}$ 秒であった。

【0099】また、この液晶表示素子についてクリスタルローテンション法により液晶のプレチルト角を測定すると、0.5度のプレチルト角が発現されていることが確認された。露光時の基板温度を変えた他は、上記工程と同様にして液晶表示素子を作成し、プレチルト角を測定した。測定されたプレチルト角と基板温度との関係を図1に示す。

#### 【0100】参考例

上記露光工程の代わりに、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロール毛足押し込み長0.6mm、ロール回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行って液晶配向膜を得た。液晶配向膜が形成された2枚の基板を、

ラビング方向が逆平行になるように張り合わせてセル厚3.5 $\mu$ mのセルを作成し、液晶MLC-2043（メルク社製）を注入し、液晶表示素子を得た。得られた素子のオン・オフ時の応答特性を評価したところ、立ち下り特性は15m秒であった。

#### 【0101】

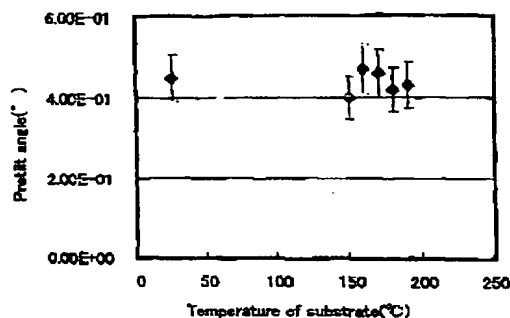
【発明の効果】本発明によれば、視野角特性に優れるとともに表示特性にも優れた、横電解方式の液晶表示素子を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる液晶配向膜の基板温度とプレチルト角との関係の一例である。

【図1】

図 1



各基板温度に対する液晶プレチルト角

フロントページの続き

(72)発明者 横山 浩

茨城県つくば市梅園一丁目1番4 経済産業省産業技術総合研究所電子技術総合研究所内

(72)発明者 中田 正一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H090 HB13Y HC01 HC05 HC06

HD14 JB02 JB03 KA05 KA14

KA15 MA11 MB14

2H092 GA14 NA01 NA04 NA29 PA02

QA07 QA13 QA14